

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭64-1779

⑪ Int. Cl.<sup>4</sup>

C 09 J 3/14

識別記号

JBM

庁内整理番号

6681-4J

⑬ 公開 昭和64年(1989)1月6日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 接着剤組成物

⑮ 特 願 昭62-155420

⑯ 出 願 昭62(1987)6月24日

⑰ 発 明 者 磯 部 安 司 愛知県名古屋市港区船見町1丁目1番地 東亜合成化学工業株式会社研究所内

⑱ 出 願 人 東亜合成化学工業株式 東京都港区西新橋1丁目14番1号  
会社

## 明 細 書

## 1 発明の名称

接着剤組成物

## 2 特許請求の範囲

皮膚形成能を持つ重合体により水中に浮化されたアクリロイル基及び／又はメタクリロイル基を有する単量体100重量部、カプセル化された有機過酸化化物0.2～3重量部、メルカプト基を有する水溶性化合物0.02～0.5重量部及び上記の有機過酸化化物とレドックス系を形成するメルカプト基を有する水溶性化合物以外の還元剤0.1～2重量部よりなる接着剤組成物。

## 3 発明の詳細な説明

## (1) 発明の目的

〔産業上の利用分野〕

本発明は一液型接着剤に関するものであり、特に接着速度が大きく常温硬化型でかつポットライフが長く、さらに水性状組成物となすことによって塗工性を付与した嫌気性接着剤に関するものである。

るものである。

この接着剤組成物は、ドライタッチに仕上げるため、ネジのゆるみ止め用接着剤或いは積層板のラミネート型接着剤として好適なものである。

〔従来の技術〕

従来、急速に硬化する一液型の常温硬化型接着剤としてはアクリロイル基及び／又はメタクリロイル基を有する単量体(以下「(メタ)アクリレート単量体」と称する。)を主体とする嫌気硬化性組成物が用いられてきた。

〔発明が解決しようとする問題点〕

従来の嫌気硬化性組成物は、空気又は酸素と接触した状態では油性を保ち、空気又は酸素から遮断されると急速に硬化する組成物である。この為、硬化以前は油性の(メタ)アクリレート単量体、過酸化化物或いはアミン類などの硬化促進剤は、薬傷の危険性、不安定なポットライフ性、被着剤の選択性或いは不適正な粘性による塗工不良性などの欠点を有していた。

BEST AVAILABLE COPY

## (四) 発明の構成

## 〔問題点を解決するための手段〕

本発明は、水中に<sup>乳</sup>乳化された(メタ)アクリレート単量体100重量部、カプセル化された有機過酸化物0.2~3重量部、メルカプト基を有する水溶性化合物0.02~0.5重量部及び上記の有機過酸化物とレドックス系を形成するメルカプト基を有する水溶性化合物以外の還元剤0.1~2重量部よりなる接着剤組成物である。

〔水中に<sup>乳</sup>乳化された(メタ)アクリレート単量体〕

本発明における(メタ)アクリレート単量体の乳化方法は次のとおりである。

水溶液状態で界面活性があり、且つ数平均分子量が3000~50000程度の重合体の水溶液中に高撹拌下で(メタ)アクリレート単量体を徐々に添加すれば容易に乳化される。次いで皮膜形成能を持つ水溶性及び/又は乳化重合体を加えると、本発明に使用され得る、水中に乳化された(メタ)アクリレート単量体を得る

## (2) ことが出来る。

別の方法として、皮膜形成能を持ちさらに水溶性、界面活性及び高粘性を付与出来る重合体を使用した場合には、一段の方法で目的物を得ることが出来る。

本発明における(メタ)アクリレート単量体の乳化において(メタ)アクリレート単量体100重量部に対して当該重合体を2~10重量部及び純水50~250重量部の割合で用いることが好しく、製造されたエマルジョンは、B型粘度計により20 rpmで3000~4000 cpsの粘度を示し、且つ分散された(メタ)アクリレート単量体の分散された油滴の径が10~200 μであることが好しい。

本発明に使用される(メタ)アクリレート単量体としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)

アクリレート、アリル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、グリンジル(メタ)アクリレート、メトキシエチル(メタ)アクリレート、n-ブトキシエチル(メタ)アクリレート、スルホプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリロイルホスファイト、アセトキシエチル(メタ)アクリレート及びメチルカルビトール(メタ)アクリレート等のモノ(メタ)アクリレート、或いは、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,3-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、多塩基酸とポリオール及び(メタ)アクリル酸より脱水縮合ポリエステル化反応により得られるポリエステルジ(メタ)アクリレート、エポキシ化ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、エポキシ化ビスフェノールAとエチレングリコール又はジエチレングリコール或いはトリエチレングリコールとの縮合体と(メタ)アクリル酸より得られるジ(メタ)ア

クリレート、ジイソシアネートとグリコール及びヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートより得られるポリウレタンジ(メタ)アクリレート等のジ(メタ)アクリレート、さらにグリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等と(メタ)アクリル酸から得られる(メタ)アクリレート構造を2個以上含む化合物が挙げられる。

皮膜形成能を持ち、(メタ)アクリレート単量体を水中に乳化し得る重合体としては、アクリル酸を30重量%以上共重合体組成にもつアクリル酸エステル系樹脂、酢酸ビニル共重合体或いはメチルビニルエーテル共重合体ポリビニルピロリドン、ケン化度が30~90モル%のポリビニルアルコール、エチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、メトキシヒドロキシプロピルセルロース、エチレン-マレイン酸無水物共重合体、水溶性ナイロン重合体、尿素-ホルマリン重合体或いはポリエチレンオキサ이드とポリプロピレンオキサイドとのブロッ

ク共重合体等の水溶性重合体が挙げられ、又アクリル酸エステル樹脂エマルジョン、ウレタンエマルジョン、クロロブレン重合体エマルジョン、或いはブタジエン-アクリロニトリルエマルジョンなどの乳化重合体が挙げられる。特に比等の重合体を混合して使用すると、本発明方法に好適な条件を与える。

#### 〔カプセル化された有機過酸化物〕

粉末状又は液状の有機過酸化物はコアセルベーション法或いは界面重合法を用いると容易にカプセル化することが出来る。

コアセルベーション法を用いる場合は、セラチン-アラビアゴム被膜を付与する方法が挙げられるが、耐水性を向上させる為にコアセルベーションのあと尿素-ホルマリン-メラミンのプレポリマーを存在させて界面重合を続けて行う、2段カプセル化法が好しい。

微粉末状の有機過酸化物の場合は、界面重合法を採用するのが好しく、具体的には、pH7.5～9のメチロール化反応で得た尿素-ホルマリ

0.2～3重量部が必要である。0.2重量部を満さないときは接着性能が発揮されず、他方3重量部を越える場合は適正量を越えて異物として混入され接着能が低下する。

#### 〔メルカプト基を有する水溶性化合物〕

当該化合物は水溶液或いは(メタ)アクリレート単量体に部分的に溶解されて、水中に<sup>乳</sup>浮化された(メタ)アクリレート単量体に混入された状態で使用する方法が好便であるが、勿論カプセル化した状態で使用することも出来る。この場合は、前述の(メタ)アクリレート単量体の乳化工程で同時に添加することによって容易に混入出来る。

当該化合物の具体例としては、メルカプトエタノール、チオリンゴ酸、チオグコール酸、チオ乳酸、α-チオ酪酸、メチルブトエチルアミン、或いはO-又はm-チオサリチル酸等が挙げられる。

メルカプト基を有する水溶性化合物の使用量は(メタ)アクリレート単量体100重量部に

(3) ンのプレポリマー中に有機過酸化物を懸濁させ次第にpHを2～3に下げて反応温度を35～40℃に維持してメチレン化反応により過酸化物粉末に生成ポリマーを沈積させながらカプセル化する方法が好適である。

本発明方法において水中に乳化された(メタ)アクリレート単量体との混合時の安定性及び接着作業時のカプセルの破壊の必要性から、カプセルの粒径は20～100 μmが好しく、さらにカプセル中に於ける過酸化物の含有量は10～60重量%が好しい。

本発明で用いる有機過酸化物としては、ハイドロパーオキサイド、ケトンパーオキサイド、ジアルキルパーオキサイド、パーオキシエステル或いはジアルシルパーオキサイド等を使用することが出来るが、特にベンゾイルパーオキサイド或いはメタートルオイルパーオキサイドが好しい。

カプセル化された有機過酸化物の使用量は(メタ)アクリレート単量体100重量部に対して

対して0.02～0.5重量部が必要である。0.02重量部を満さないときは、本発明の接着剤組成物のカプセルの破壊される以前の接着性能のライフがなく、又接着加工時の接着力が低くなり、他方0.5重量部を越える場合は、レドックス反応機構のバランスを失ない、接着能が低下するので各々不適當である。

#### 〔有機過酸化物とレドックス系を形成するメルカプト基を有する水溶性化合物以外の還元剤〕

当該化合物は水溶性の場合には、メルカプト基を有する水溶性化合物と同様に本発明に使用出来、油溶性の場合は(メタ)アクリレート単量体に予じめ溶解させるか、又はカプセル化して組成物に混合して使用することが出来る。

当該化合物の具体例としては同時に使用する有機過酸化物と対応させた場合、有機ハイドロパーオキサイド又はパーオキシエステルに対しては銅、コバルト、マンガンなどの有機酸塩、エチレンチオ尿素、テトラメチルチオ尿素、2-メルカプトベンズイミダゾール等の水溶性で

ないメルカプト化合物、ヒドラジン、2-ヒドロキシエチルヒドラジン、ベンゾイルヒドラジンなどのヒドラジン誘導体、 $p$ -トルエンスルホン酸ソーダ、L-アスコルビン酸、或いはトリエチレンジアミンが用いられる。ジアシルパーオキサイドに対してはジメチルアニリン、ジメチル- $p$ -トルイジン、ジエチル- $p$ -トルイジン、N,Nジメチル- $p$ -アニシジン或いはO-スルホ安息香酸イミドがそれぞれ好しく用いられる。

当該化合物の使用量は(メタ)アクリレート単量体100重量部に対して0.1~2重量部が必要である。0.1重量部を満さないときは、レドックス反応が弱く、常温以下の接着能は有せず、他方、2重量部を越える場合はレドックス反応機構のバランスを失ない、接着能が低下し各々不適当である。

〔本発明の接着剤組成物に採用され得る他の物質〕

接着剤組成物の性質の改良を目的として、例

揮される。

この際、メルカプト基を有する水溶性化合物の存在は上記のレドックス反応を助長すると同時に、カプセルの破壊される以前は(メタ)アクリレート自身の重合性を阻止し得る効果を持つ。

この理由は、メルカプト基を有する水溶性化合物が予じめ存在する重合体の皮膜面に分子層レベルで付着されて、上記のレドックス反応を好適に制御していると考えられる。この為、悪臭の懸念されるメルカプト化合物も無臭に接着剤組成物の一員として取扱うことが出来るものである。

〔実施例〕

次に本発明をさらに具体的に説明する為に実施例及び比較例を挙げる。

実施例1

(カプセル化されたベンゾイルパーオキサイドの製造)

尿素-ホルマリン樹脂でベンゾイルパーオキ

(4) えばチクソトロビク性を付与する為に、タルク、シリカ、アルミナ或いは炭酸カルシウムを使用し、長時間のナポットライフ性を保つ為に、ハイドロキノン、メチルハイドロキノン、2,4-ジニトロアニソール或いは2,6-ジターシャリーブチル $p$ -クレゾールを用いることが出来る。

〔作用〕

本発明の接着剤組成物は、被着材への塗工時は水系を保持しており、さらに乾燥後は触媒系の主体たる過酸化物がカプセル化されているので(メタ)アクリレート単量体は硬化反応は起ることなく、被着材面に油層をなし、且つ表面は予じめ存在する重合体によりドライタッチな皮膜を形成している。

然して接着作業時には単に被着材面を摩擦するか又は圧力をかけることにより、カプセルが破壊され過酸化物が(メタ)アクリレート単量体中に溶出し、同時にレドックスを形成する還元剤と接触し、硬化反応を開始して接着能が発

サイドをカプセル化する為に、先ず次の方法で尿素-ホルマリンプレポリマーを合成した。

1.8フラスコに37重量%濃度のホルマリン水溶液350g、尿素131g、及びトリエタノールアミン17gを仕込み300rpmで70℃にて2Hr攪拌して反応させ、pH 8.1及びB型粘度計に於ける20rpmの粘度は8.3であるプレポリマーを得た。

2.8ビーカーに前記のプレポリマー525gと純水525gを入れホモジナイザーで5000rpmの攪拌下で1Nの塩酸水溶液15ccの添加により、pHを2.0にした。ベンゾイルパーオキサイドの微粉末(平均粒径20 $\mu$ m)128gを加え40℃×5000rpm×6Hrの条件で攪拌を行い、さらに純水300gを添加して攪拌数を低下させて、40℃×2000rpm×14Hrの条件下で反応を続けて、スラリー状のカプセル化されたベンゾイルパーオキサイドを得た。

これは尿素-ホルマリン樹脂の皮膜の含有率

が79.3重量%であり、多核状の平均粒径40<sup>(5)</sup>  $\mu\text{m}$ の粉末であった。

(接着剤組成物の調整)

2リピーカーに純水860g、メトローズ90SH30000(メトキシヒドロキシプロピルセルロース、信越化学工業㈱製)14gエバンU108(ポリエチレンオキサイドとポリプロピレンオキサイドとのブロック共重合体、第一工業製薬㈱製)10gを仕込み、水溶液にしてから、ホモジナイザーで2000rpmの攪拌下にてNK BPE-200(2.2ビス[4-(メタクリロキシ・ジエトキシ)フェニル]プロペン、新中村化学工業㈱製)1030g、ジメチルパラトルイジン5.3g、2-メルカプトエタノール2.1g、及びAQ-ナイロンA-90(水溶性ナイロン、東レ㈱製)2.1gをさらに投入して2Hr攪拌を続け水性状乳化液を得た。

当該乳化液に先のカプセル化されたベンゾイルパーオキサイド49.8g(ベンゾイルパーオキサイドの含有量10.3g)を攪拌下に混入し

て、B型粘度計、20rpmで8000cpsの粘度の水系接着剤組成物を得た。

(接着剤組成物のボルトネジへの塗工)

8%径、長さ40%の黄色クロムメートネジのネジにみぞ部が満されるように得られた水性状接着剤組成物0.2gを均一に塗布して60℃×30分間乾燥を行って表面がタックのない樹脂皮膜を形成し接着剤組成物が塗工された接着締め付け型のネジを得た。

(接着性能他評価試験)

1 接着性試験

前記の塗工されたネジを230kg重・cmのトルクにて締め付け23℃で24日間放置後の起動戻しトルクを測定した。

2 接着性能ポットライフ試験

前記の塗工されたネジを40℃×30日間加温を続けたあと230kg重・cmのトルクにて締め付けて23℃で24日間放置後の起動戻しトルクを測定した。

3 耐熱性試験

前記の塗工されたネジを230kg重・cmのトルクにて締め付けて120℃で24Hr間加温を続け、120℃に保持したままで、起動戻しトルクを測定した。

此等の試験結果を表1に記す。

実施例2～8 比較例1

実施例1に於いて、(メタ)アクリレート単量体、有機過酸化物、メルカプト基を有する水溶性化合物、或いは上記の有機過酸化物とレドックス系を形成するメルカプト基を有する水溶性化合物以外の還元剤(表1に於いて「レドックス系を形成する一次還元剤」と略称する)の種類と量を表1の如く変更して他の条件は実施例1と全く同様に行った場合の試験結果を合わせて表1に記す。

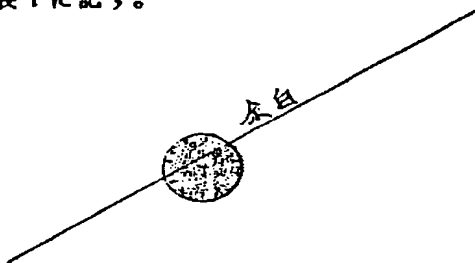


表 - 1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比較例1
(メタ)アクリレート単量体 全上使用量	NKBPE-200 1030g	NKBPE-200 1030g	NKBPE-200 1030g	NKBPE-200 1030g	テトラヒドロフル フリルメタクリ レート 1030g	テトラヒドロフル フリルメタクリ レート 1030g	トリメタローン ロベントリアクリ レート 1030g	トリメタローン ロベントリアクリ レート 1030g	NKBPE-200 1030g
有機過酸化物 全上使用量	ベンゾイルペ ルオキシド 103g	メタートルオイ ルオキシド 21g	クメンハイト ロオキシド 309g	ベンゾイルペ ルオキシド 103g	ベンゾイルペ ルオキシド 103g	ベンゾイルペ ルオキシド 103g	ベンゾイルペ ルオキシド 103g	ベンゾイルペ ルオキシド 103g	ベンゾイルペ ルオキシド 103g
メルカプト基を有する水溶 性化合物 全上使用量	2-メルカプト エタノール 21g	2-メルカプト エタノール 21g	2-メルカプト エタノール 21g	チオリンコ酸 0.21g	0-チオサリチル 酸 5.1g	2-メルカプトエ タノール 21g	2-メルカプトエ タノール 21g	2-メルカプトエ タノール 21g	—
レドックス系を形成する 一次還元剤 全上使用量	ジメチルラト ルイジン 53g	0-メルカプト ベンゼンイミ ド 53g	エチレンチオ 尿素 53g	ジメチルラト ルイジン 53g	ジメチルラト ルイジン 53g	ジメチルアエリ ン 10g	N,N-ジエチル P-アミン 206g	ジメチルラト ルイジン 53g	ジメチルラト ルイジン 53g
皮膚形成性重合体 (I) 全上使用量	メトローズ OSH 30000g	メトローズ OSH 30000g	メトローズ OSH 30000g	メトローズ OSH 30000g	メトローズ OSH 30000g	メトローズ OSH 30000g	ゴビノール GM-14** 42g	アロンA-106 105g	メトローズ OSH 30000g
皮膚形成性重合体 (II) 全上使用量	エンシU108 10g	エンシU108 10g	エンシU108 10g	エンシU108 10g	エンシU108 10g	エンシU108 10g	サイメル UFR** 65 21g	サイメル UFR** 65 21g	エンシU108 10g
皮膚形成性重合体 (III) 全上使用量	AQ-ナイロン A-90 21g	AQ-ナイロン A-90 21g	AQ-ナイロン A-90 21g	R-960* 63.6g	R-960* 63.6g	R-960* 63.6g	—	—	AQ-ナイロン A-90 21g
接着性試験結果	290kg/cm	280kg/cm	260kg/cm	290kg/cm	270kg/cm	260kg/cm	260kg/cm	280kg/cm	210kg/cm
接着性能ポットライフ 試験結果	270kg/cm	280kg/cm	240kg/cm	260kg/cm	260kg/cm	240kg/cm	240kg/cm	270kg/cm	150kg/cm
耐熱性試験結果	240kg/cm	250kg/cm	220kg/cm	240kg/cm	220kg/cm	220kg/cm	210kg/cm	230kg/cm	120kg/cm

R-960 \* 自己架橋型クレタンエマルジョン(33重量%固形分)、ポリビニルケミカルインダストリーCO. LTD. 製  
 GM-14 \*\* ケン化度86モルのポエビニルアルコール、日本合成化学工業製  
 サイメルUFR \*\*\* 自己架橋型尿素樹脂、三井東圧化学工業製  
 A-106 \*\*\*\* ヘイドロソル型アクリル系エマルジョン(40重量%固形分)、東亜合成化学工業製

BEST AVAILABLE COPY

## (イ) 発明の効果

本発明の接着剤組成物は、被着材への塗工時に水系を保持しているので容易に作業が出来、かつ取扱上安全である。さらに乾燥後は触媒系の主体たる過酸化物がカプセル化されているので(メタ)アクリレート単量体は硬化反応は起ることなく、被着材面に油層をなし、且つ表面は予じめ存在する重合体によりドライタッチな皮膜を形成しているため、被着材の貯蔵や運送に好適なものである。

特許出願人の名称

東亜合成化学工業株式会社